

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



jc784 U.S. PRO  
09/736553  
12/13/00

## Bescheinigung

Die Noell-KRC Energie- und Umwelttechnik GmbH in Schkeuditz/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Verwertung halogenhaltiger Rest- und Abfallstoffe"

am 13. Dezember 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 10 J und C 10 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 28. April 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 60 075.9

Faust

## **Verfahren zur Verwertung halogenhaltiger Rest- und Abfallstoffe**

### **Begründung**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung halogenhaltiger Rest- und Abfallstoffe nach dem Oberbegriff des 1. Patentanspruches.

Die Erfindung ist geeignet zur schadlosen Verwertung organischer und anorganischer Rest- und Abfallstoffe unter Erzeugung von Wertstoffen und  
10 eines kohlenmonoxid- und wasserstoffhaltigen Gases durch Vergasung nach dem Prinzip der partiellen Oxidation im Flugstrom. Unter halogenhaltigen Rest- und Abfallstoffen sind mit organischen Halogenverbindungen belastete Kohlenwasserstofföle, halogenhaltige Lösungsmittel und Kunststoffe, als Reste oder Zwischenprodukte anfallende halogenhaltige Kohlenwasserstoffe,  
15 halogenhaltige Salze oder ihre Lösungen sowie halogenhaltige Farben, Lacke, Pestizid- und Herbizidabfälle zu verstehen.

Es ist bekannt, kohlenstoff- und halogenhaltige Rest- und Abfallstoffe unter Nutzung der entstehenden Wärme sowie unter Gewinnung von  
20 Halogensäuren oder halogenhaltigen Salzen zu verbrennen. Es besteht jedoch die Gefahr, dass sich während des Verbrennungsvorganges oder der nachfolgenden Abkühlung hochtoxische Substanzen bilden, deren Entfernung oder Zerstörung mit hohem Aufwand verbunden sind. Eine zusammenfassende Übersicht enthält "Thermische Abfallbehandlung", K. J.  
25 Thomé-Kozmiensky, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, 1994.

In der Technik der Gaserzeugung ist die Vergasung von Rest- und Abfallstoffen, die sich im fließfähigen Zustand befinden oder in diesen  
30 Zustand überführt werden können, durch partielle Oxidation im Flugstrom bekannt. DE 41 09 231 C2 beschreibt ein Verfahren zur Vergasung halogenbelasteter kohlenstoffhaltiger Materialien und Abfallstoffe mit dem

- vorrangigen Ziel, ein vielseitig einsetzbares kohlenmonoxid- und wasserstoffreiches Gas zu erzeugen. Dazu werden die halogenhaltigen Abfallstoffe in einem Flugstromverfahren mit einem Sauerstoff enthaltenden Vergasungsmittel bei erhöhtem Druck zu einem kohlenmonoxid- oder
- 5 wasserstoffhaltigen Rohgas umgesetzt. Dieses Rohgas wird mit einer mit einem Zusatz eines alkalisch reagierenden Additivs versehenen Wassermenge in Kontakt gebracht und gekühlt. Die im Rohgas enthaltenen Halogenwasserstoffsäuren werden im Wasser gelöst und mit dem alkalisch reagierenden Additiv zu Alkalihalogeniden gebunden. Weiter wird der pH-
- 10 Wert des Wassers gemessen und durch Zugabe des alkalisch reagierenden Additivs so geregelt, dass keine Halogenwasserstoffsäure mit dem gekühlten Rohgas abgeführt wird. Die Alkalihalogenide befinden sich im Abwasser und werden durch entsprechende Methoden entfernt oder gewonnen.
- 15 Diese Methode der Verwertung halogenhaltiger Materialien ist auf relativ geringe Halogenkonzentrationen beschränkt. Bei höheren Konzentrationen, wie sie bei mehrfach halogenierten Kohlenwasserstoffen auftreten, wäre die Salzfracht im Abwasser zu hoch. Außerdem besteht bei mehrfach halogenierten Kohlenwasserstoffen die Gefahr, dass unter bestimmten
- 20 Bedingungen der Umsatz zu Halogenwasserstoff nicht vollständig abläuft und es zur Bildung elementarer Halogene kommt.
- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, halogenhaltige Rest- und Abfallstoffe auch bis zu hohen Halogenkonzentrationen durch partielle
- 25 Oxidation im Flugstrom unter vorzugsweiser Gewinnung von Halogenwasserstoffsäuren und eines kohlenmonoxid- und wasserstoffreichen Gases zu verwerten, wobei die thermodynamische Rußbildung sowie die Bildung höher toxischer halogenfreier und halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe sowie die Bildung elementarer Halogene
- 30 auszuschließen ist.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren nach den kennzeichnenden Merkmalen des 1. Patentanspruches gelöst.

Die Untersprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung wieder.

5

Erfindungsgemäß wird der vollständige Umsatz der halogenhaltigen Rest- und Abfallstoffe zu Halogenwasserstoff ohne Bildung elementarer Halogene, ohne Bildung thermodynamischen Rußes und ohne Bildung toxischer halogenhaltiger und halogenfreier Kohlenwasserstoff erreicht, wenn das

10 Vergasungsgut einen Heizwert größer 6 MJ/kg aufweist und die Vergasungstemperaturen mindestens 1 100 °C betragen. Erreicht das Vergasungsgut "halogenhaltige Rest- und Abfallstoffe" diesen Heizwert nicht, so können flüssige, feste oder gasförmige Brennstoffe zugesetzt und simultan mit dem Rest- und Abfallstoff vergast werden. Das die

15 Flugstromvergasung verlassende heiße halogenwasserstoffhaltige Rohgas wird mit Wasserüberschuss gewaschen und gekühlt, wobei vorzugsweise Halogenwasserstoffe unter Bildung von Halogenwasserstoffsäuren gelöst werden. Die Kühlung kann gleichfalls mit im Kreislauf geführter Halogenwasserstoffsäure erfolgen, wodurch höhere Konzentrationen

20 entstehen. Es ist zweckmäßig, niedergeschlagene Feststoffe aus den im Kreislauf geführten Halogenwasserstoffsäuren zu entfernen. Das wasserdampfgesättigte Rohgas wird nachfolgend weiteren Waschprozessen unterzogen, um die Halogenwasserstoffe aus dem Rohgas zu entfernen und möglichst vollständig zu gewinnen. Durch weitere Maßnahmen, z. B.

25 Entschwefelung oder Konditionierung kann das kohlenmonoxid- und wasserstoffreiche Rohgas nach dem Stand der Technik zu energetischem Gas oder zu speziellen Synthesegasen aufbereitet werden.

30 Zur Moderation der Flammentemperatur kann der Vergasungsstoff gemeinsam mit Wasserdampf dem Vergasungsreaktor aufgegeben werden.

Zur Gewinnung von Abwärme ist es gleichfalls möglich, das den Flugstromreaktor mit einer Temperatur größer 1 100 °C verlassende Rohgas zunächst indirekt in einem Wärmetauscher zu kühlen und anschließend mit Wasser zur weiteren Kühlung und zur Entfernung der löslichen Bestandteile in Kontakt zu bringen.

Vorteilhaft für die Erfindung ist es, dass das mindestens 1 100 °C heiße Rohgas folgende Kühlstufen durchläuft:

- 10     ▪ Teilkühlung durch Kontaktierung mit einer begrenzten Wassermenge, die vollständig verdampft und in das Rohgas übergeht;
- indirekte Kühlung in einem Wärmetauscher mit Gewinnung von Dampf oder Heißwasser
- 15     ▪ und Abkühlung auf Umgebungstemperatur, kombiniert mit der Absorption löslicher Gasbestandteile.

Als Alternative dazu kann die Kontaktierung des heißen Rohgases mit Kreislaufwasser geschehen, das bereits gasförmige Bestandteile des Rohgases aufgenommen hat.

Weiterhin vorteilhaft für das Verfahren ist es, dass das Kreislaufwasser vor seiner Kontaktierung mit dem Rohgas von mitgeführten Feststoffen befreit wird.

Das Rohgas kann nach der Kühlung zur weiteren Aufnahme von aus dem Rohgas löslichen gasförmigen Verbindungen mit Wasser oder im Kreislauf von Wasser in dem bereits gasförmige Bestandteile des Rohgases enthalten sind, intensiv in Kontakt gebracht werden.

Weiterhin ist es vorteilhaft, dass das mit den gasförmigen Bestandteilen aus dem Rohgas angereicherte Wasser zu Wertstoffen verarbeitet wird.

- Das CO- und H<sub>2</sub>-reiche Restgas kann nach vollständiger oder teilweiser  
5 Entfernung im Wasser löslicher Komponenten zu energetischem oder Synthesegas aufbereitet werden.

- Vorteilhaft kann es auch sein, der Vergasung im Flugstrom simultan mehrere  
ineinander lösliche oder unlösliche flüssige sowie flüssige und feste oder  
10 feste halogenartige Rest- und Abfallstoffe zuzuführen.

Die Erfindung sei an nachfolgenden Ausführungsbeispielen mit den Figuren  
1 und 2 erläutert. Dabei zeigt:

- 15   Figur 1       die Vergasung halogenhaltiger Rest- und Abfallstoffe durch direkte Kühlung mit Wasserüberschuss

- Figur 2       die Vergasung halogenhaltiger Rest- und Abfallstoffe mit  
indirekter Kühlung

20

- In dem Ausführungsbeispiel nach Figur 1 wird der Rest- und Abfallstoff 14  
gemeinsam mit einem freien Sauerstoff enthaltenden Oxidationsmittel 15 und  
gegebenenfalls dem Temperaturmoderationsmittel Wasserdampf 16 dem  
Flugstromreaktor 1 zugeführt, in dem die Reaktion zu einem Kohlenmonoxid,  
25 Wasserstoff und Halogenwasserstoff enthaltenden Rohgas abläuft. Der Rest-  
und Abfallstoff kann als Mischung verschiedener Komponenten oder als  
Mehrstoffstrom in separaten Leitungen zugeführt werden. Durch die  
Zuführung eines zusätzlichen Brennstoffes 20 wird gesichert, dass der  
Heizwert der Vergasungssstoffe Rest- und Abfallstoff plus Zusatzbrennstoff  
30 größer 6 MJ/kg ist, um den vollständigen Umsatz der halogenhaltigen Anteile  
zu Halogenwasserstoffen zu sichern. Das den Flugstromreaktor 1  
verlassende Rohgas mit einer Temperatur von mindestens 1 100 °C wird

durch Einspritzen von Frischwasser 19 und im Kreislauf geführten, schon mit löslichen Gaskomponenten angereichertem Wasser 13 im Quenchkühler 2 gekühlt. Das bereits angereicherte Wasser 13 kann als Wertstoff in Form von Halogenwasserstoffsäure 10 abgegeben oder zur weiteren Aufnahme

5 löslicher Komponenten dem Absorber 4 aufgegeben werden. Zur Entfernung auch von Halogenwasserstoffspuren gelangt das Rohgas in die Feinreinigung 5, die mit Frischwasser 19 beaufschlagt wird. Der Ablauf 11 der Feinreinigung 5 wird zum Absorber 4 geführt. Das von Halogenwasserstoffen befreite Rohgas 7 wird indirekt im Kühler 6 gekühlt

10 und steht als kohlenmonoxid- und wasserstoffreiches Reingas 8 der weiteren Verwertung zur Verfügung. Das im Kühler 6 ablaufende Kondensat 9 kann gemeinsam mit dem Frischwasser 19 in den Kühl- und Waschprozess zurückgeführt werden.

Die Zuführung der Rest- und Abfallstoffe 14, des freien Sauerstoff

15 enthaltenden Reaktionsmittels 15, des Wasserdampfes 16 und des Zusatzbrennstoffes 20 nach Figur 2 entsprechen dem Ausführungsbeispiel nach Figur 1. Das mindestens 1100 °C heiße Rohgas erfährt durch Einspritzen einer begrenzten Menge Kondensat 9 oder Frischwasser 19 eine begrenzte Abkühlung, wobei die gesamte zugeführte Menge 9 und 19

20 verdampft. Das teilabgekühlte, aber auch heiße Rohgas 7 gelangt in den Wärmetauscher 17, in dem durch Dampferzeugung eine weitere Abkühlung erfolgt. Eventuell mitgerissene Staubpartikel werden im Heißgasfilter 18 abgeschieden. Es ist leicht erkennbar, dass durch unterschiedliche Frischwasser- 19 und Kondensatmengen 9 die Temperatur des Rohgases in

25 weiten Bereich geregelt werden kann. Verzichtet man auf die Frischwasser- 19 und Kondensatzufuhr 9 gänzlich, wird das Rohgas 7 mit der Austrittstemperatur aus dem Flugstromvergaser von größer 1 100 °C dem Abhitzekegel 17 zugeführt. Nach dem Heißgasfilter 18 erfolgt die Waschung des Rohgases 7 zur Aufnahme löslicher Gaskomponenten im Absorber 4

30 und der Feinreinigung 5. Der Absorber wird mit Frischwasser 19 und dem Ablauf der Feinreinigung 5 beaufschlagt. Gleichfalls kann das Kondensat 9 in den Kreislauf zurückgeführt werden. Die restliche Kühlung geschieht in 6,

danach steht das Reingas 8 zur Anwendung oder weiteren Bearbeitung zur Verfügung.



**Liste der verwendeten Bezugszeichen**

	1	Flugstromreaktor
	2	Quenchkühler
5	3	Sammelbehälter
	4	Absorber
	5	Feinreinigung
	6	Kühler
	7	Rohgas
10	8	Reingas
	9	Kondensat
	10	Halogenwasserstoffsäure
	11	Ablauf der Feinreinigung
	12	Wasser des Quenchkühlers zum Absorber 4
15	13	Wasser des Quenchkühlers
	14	Rest- und Abfallstoffe
	15	Oxidationsmittel
	16	Wasserdampf
	17	Wärmetauscher
20	18	Heißgasfilter
	19	Frischwasser
	20	Zusätzlicher Brennstoff

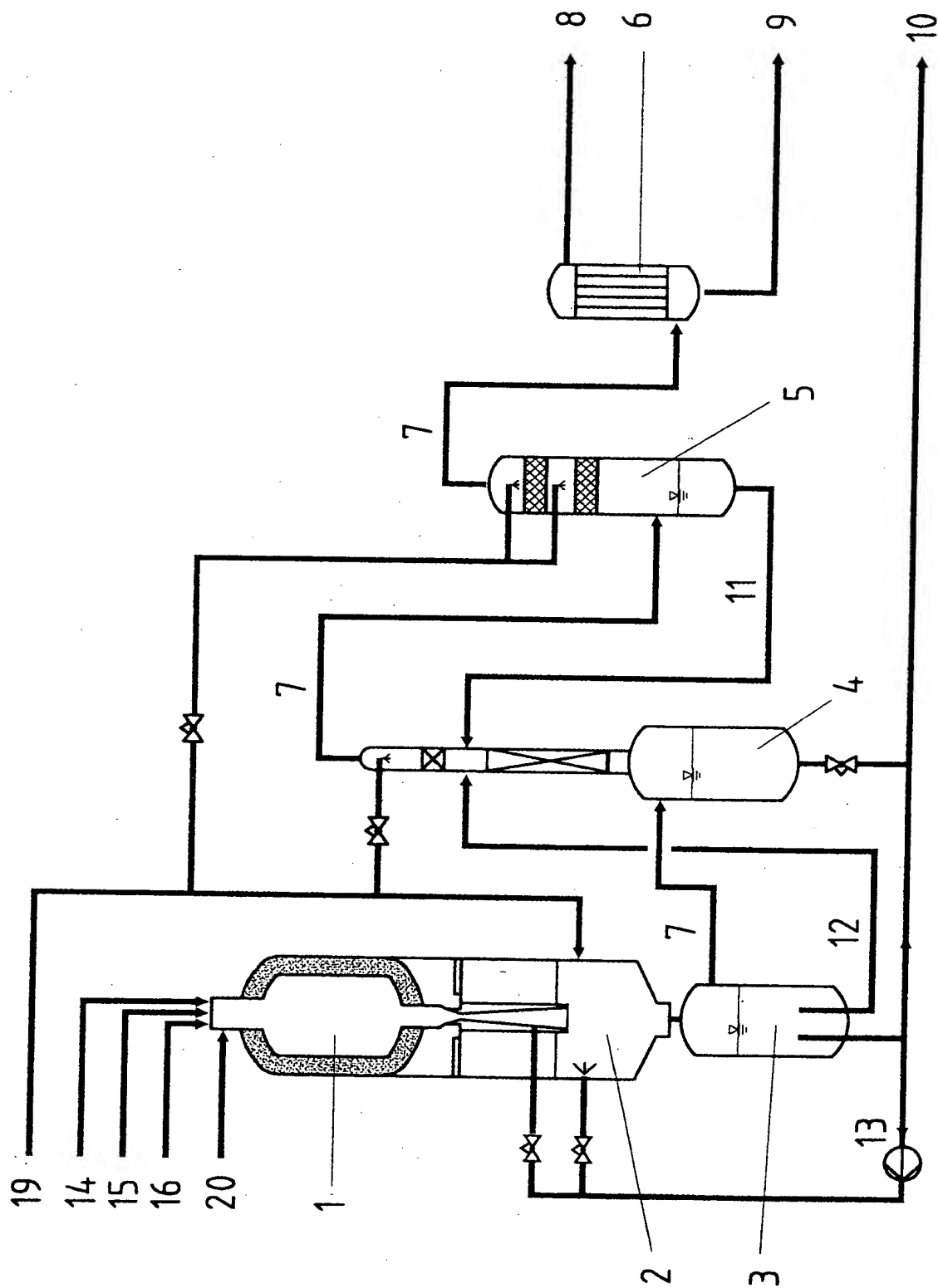
## Patentansprüche

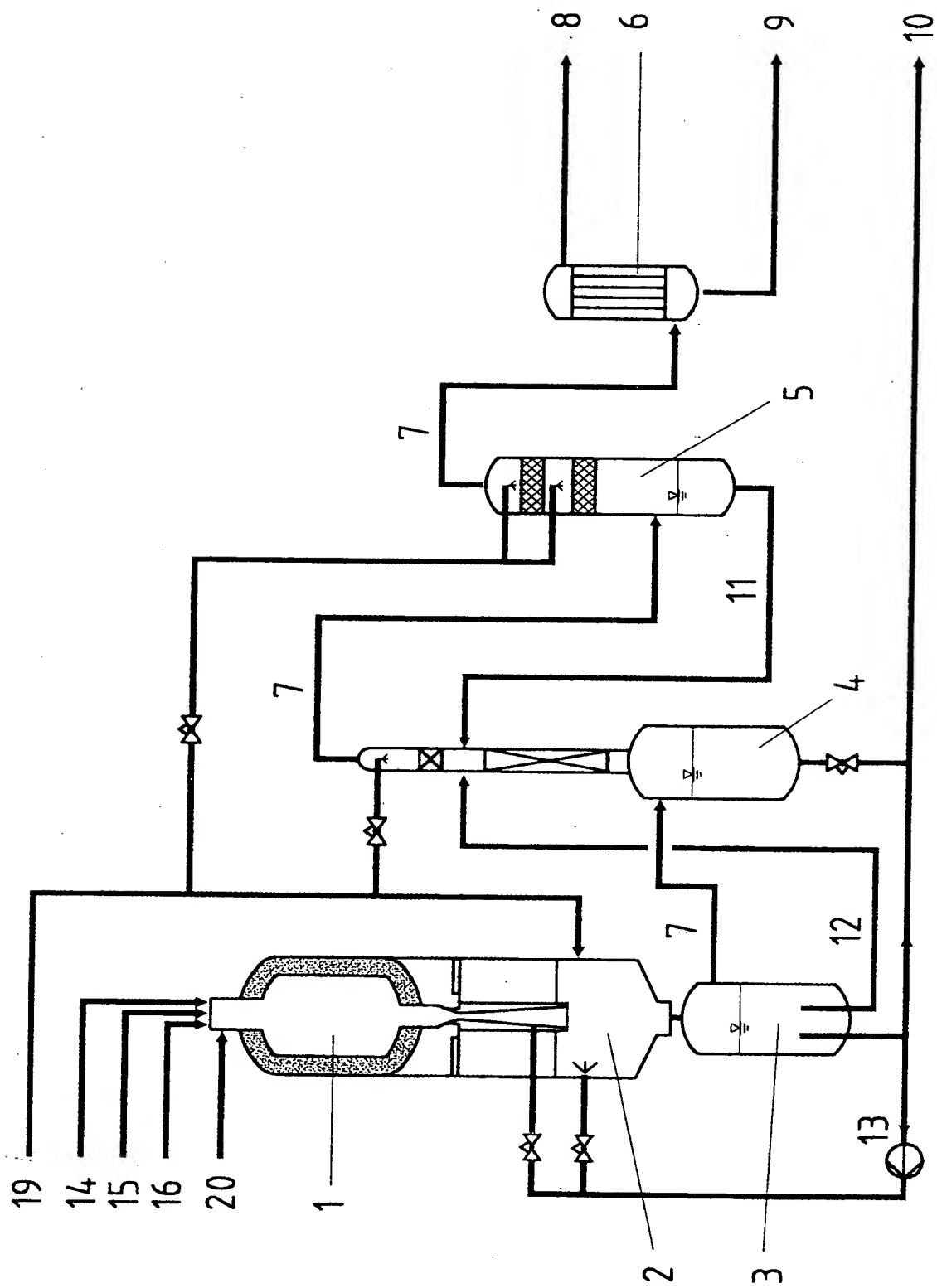
1. Verfahren zur Verwertung halogenhaltiger Rest- und Abfallstoffe durch Vergasung, wobei der genannte Rest- und Abfallstoff und ein freien Sauerstoff enthaltendes Vergasungsmittel in Form einer  
5 Flammenreaktion bei einem erhöhten Druck zu einem kohlenmonoxid-, wasserstoff- und halogenwasserstoffhaltigen Rohgas umgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das aus Rest- und Abfallstoff bestehende Vergasungsgut oder das aus Rest- und Abfallstoff und  
10 einem Zusatzbrennstoff bestehende Vergasungsgut einen Heizwert größer 6 MJ/kg aufweist und dass bei einer Endtemperatur von mindestens 1 100 °C erzeugte Rohgas mit einer Wassermenge in Kontakt gebracht wird, wobei das Rohgas gekühlt und durch  
15 Verdampfung einer Teilmenge des Wassers mit Wasserdampf gesättigt wird und der unverdampft bleibende Rest der Wassermenge feste, flüssige und im Wasser lösliche gasförmige Bestandteile des Rohgases aufnimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das  
20 mindestens 1 100 °C heiße Rohgas zunächst unter Wärmegewinnung indirekt gekühlt wird, bevor es mit Wasser zur weiteren Kühlung in Kontakt gebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das  
25 mindestens 1 100 °C heiße Rohgas folgende Kühlstufen durchläuft:
  - Teilkühlung durch Kontaktierung mit einer begrenzten Wassermenge, die vollständig verdampft und in das Rohgas übergeht;  
30
  - indirekte Abkühlung in einem Wärmetauscher mit Gewinnung von Dampf oder Heißwasser;
  - Abkühlung auf Umgebungstemperatur, kombiniert mit der  
35 Absorption löslicher Gasbestandteile.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktierung des heißen Rohgases mit Kreislaufwasser geschieht, das bereits gasförmige Bestandteile des Rohgases aufgenommen hat.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kreislaufwasser vor seiner Kontaktierung mit dem Rohgas von mitgeführten festen Stoffen befreit wird.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohgas nach der Kühlung zur weiteren Aufnahme von aus dem Rohgas löslichen gasförmigen Verbindungen mit Wasser oder im Kreislauf von Wasser, in dem bereits gasförmige Bestandteile des Rohgases enthalten sind, intensiv in Kontakt gebracht wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mit gasförmigen Bestandteilen aus dem Rohgas angereicherte Wasser zu Wertstoffen verarbeitet wird.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das CO- und H<sub>2</sub>-reiche Restgas nach vollständiger oder teilweiser Entfernung im Wasser löslicher Komponenten zu energetischem oder Synthesegas aufbereitet wird.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Vergasung im Flugstrom simultan mehrere ineinander lösliche und unlösliche flüssige sowie flüssige und feste oder feste halogenhaltige Rest- und Abfallstoffe zugeführt werden.

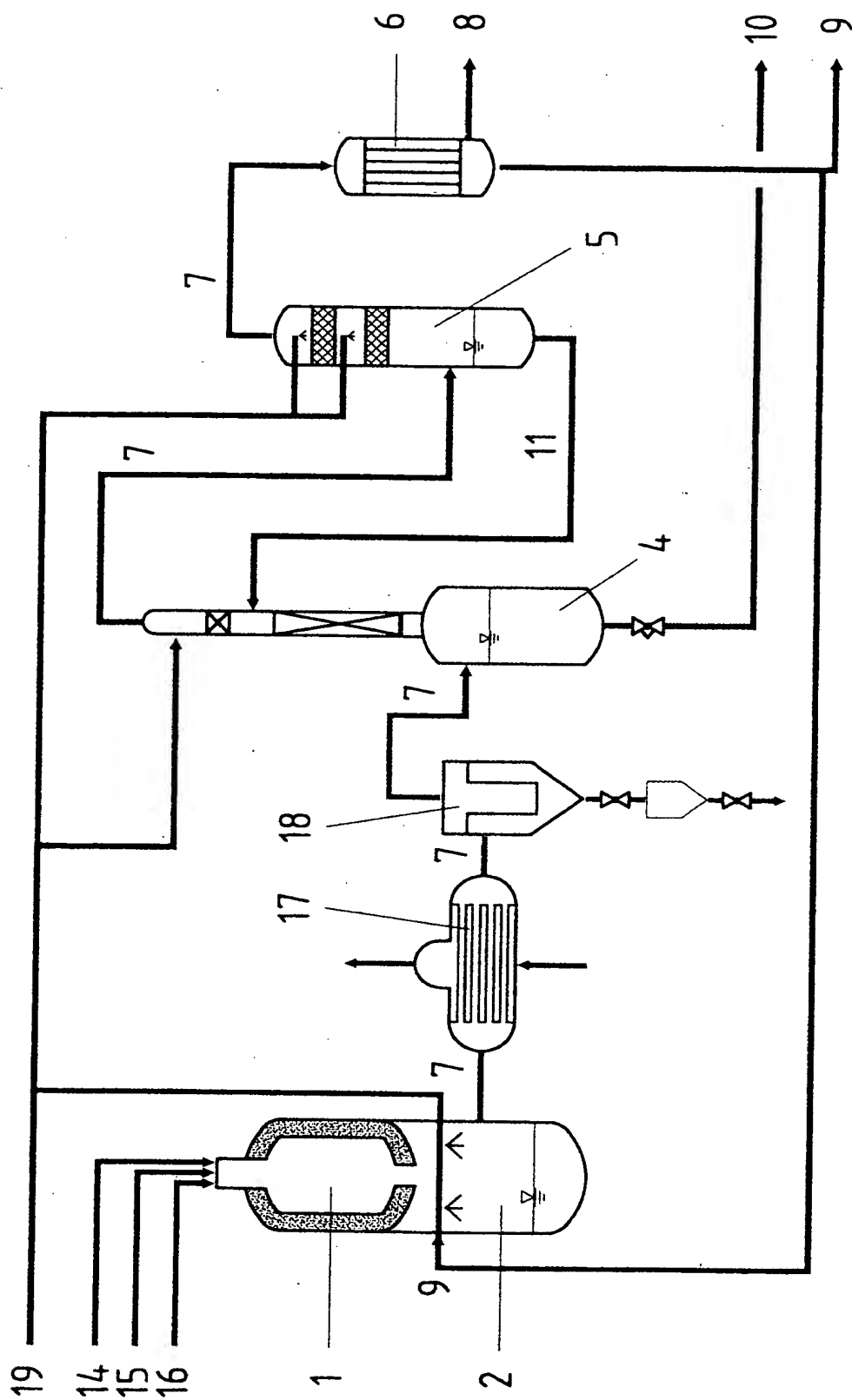
## Zusammenfassung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung halogenhaltiger Rest- und Abfallstoffe durch Vergasung, wobei der genannte Rest- und Abfallstoff und
- 5 ein freien Sauerstoff enthaltendes Vergasungsmittel in Form einer  
Flammenreaktion bei einem erhöhten Druck zu einem kohlenmonoxid-,  
wasserstoff- und halogenwasserstoffhaltigen Rohgas umgesetzt werden,  
dadurch gekennzeichnet, dass das aus Rest- und Abfallstoff bestehende  
Vergasungsgut oder das aus Rest- und Abfallstoff und einem
- 10 Zusatzbrennstoff bestehende Vergasungsgut einen Heizwert größer 6 MJ/kg  
aufweist und dass bei einer Endtemperatur von mindestens 1 100 °C  
erzeugte Rohgas mit einer Wassermenge in Kontakt gebracht wird, wobei  
das Rohgas gekühlt und durch Verdampfung einer Teilmenge des Wassers  
mit Wasserdampf gesättigt wird und der unverdampft bleibende Rest der
- 15 Wassermenge feste, flüssige und im Wasser lösliche gasförmige  
Bestandteile des Rohgases aufnimmt. (Fig.)





Figur 1



Figur 2